УДК 77.021.11:541.14

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО РАВНОВЕСИЯ НА ПРОЦЕСС СОЗРЕВАНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr (111)

И.Л. Швайко, Н.С. Звиденцова, Н.В. Гаврилова, С.А. Созинов, Т.В. Морозова, Л.В. Колесников

ГОУ ВПО "Кемеровский государственный университет"
E-mail: lvk@kemsu.ru

Проведено исследование обнаруженного эффекта повышения уровня светочувствительности в процессе созревания микрокристаллов AgBr октаэдрической огранки (111) без добавления серосодержащих добавок (собственное созревание). Установлено, что формирование центров чувствительности происходит в процессе модифицирования формы микрокристаллов AgBr (111) вследствие разницы химических потенциалов граней микрокристаллов. Таким образом, получены прямые доказательства серебряной природы центров чувствительности при созревании микрокристаллов AgBr (111) в исследуемых условиях. Обсуждаются причины отсутствия эффекта собственного созревания для микрокристаллов AgBr кубической огранки (100) и плоских микрокристаллов AgBr (Т-МК).

Введение

Процесс созревания микрокристаллов (МК) AgBr осуществляется при значении pBr=3,0...3,2 (pBr=–lg[Br^-]) независимо от условий их получения. Однако условия синтеза МК AgBr различной огранки резко отличаются. Так, получение октаэдрических, плоских и кубических микрокристаллов на конечных стадиях осуществляется при значениях pBr, равных 1,6; 2...2,5 и 3,2, соответственно. В связи с этим возникает необходимость исследования влияния изменения ионного равновесия на процесс созревания МК AgBr (111). Основной движущей силой роста и модифицирования формы МК является пересыщение. В процессе массовой кристаллизации пересыщение задается скоростью подачи реагентов в реактор. Для изолированного реактора (без подачи реагентов) определенный уровень пересыщения поддерживается за счет оствальдовского созревания, а в случае однородных микрокристаллов – за счет разницы химических потенциалов μ для разных граней (*hkl*). В этом случае пересыщение будет определяться разностью $\Delta\mu=\mu(h_1k_1l_1)-\mu(h_2k_2l_2)$, что приведет к изменению огранки микрокристаллов и модифицированию поверхности. В настоящей работе изучено влияние этого процесса на процесс созревания МК AgBr различной огранки.

Методика эксперимента

Для исследования процесса созревания микрокристаллов AgBr различной огранки были синтезированы монодисперсные эмульсии на основе МК AgBr (111) с размерами *d*=0,2...1,8 мкм, микрокристаллы AgBr (100) с размерами 0,2...1,0 мкм, а также плоские микрокристаллы AgBr, полученные в режиме контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) и методом физического созревания мелкозернистой эмульсии (МЗЭ). С целью изучения влияния условий получения, последующего хранения в холодильнике и условий созревания на форму и размеры микрокристаллов, все МК исследовались методом электронной микроскопии (метод угольных реплик). Хранение МК после синтеза проводилось при *T*=5...6 °С в течение шести месяцев при pBr синтеза, а также при значении pBr=3,0 для МК AgBr (111) и Т-МК, и pBr=1,6 для МК AgBr (100). Процесс созревания осуществлялся при фиксированных значениях pBr, выбранных в пределах значений 1,6...3,2. Для уточнения механизма формирования центров светочувствительности в процессе собственного созревания МК AgBr (111) проведено исследование влияния эффекта Гиббса-Томсона (оствальдовского созревания) на сенситометрические характеристики МК AgBr (111). В эксперименте осуществлялось введение МЗЭ (*d*=0,1 мкм) в разных концентрациях ($m_1<m_2<m_3<m_4$) в исходную эмульсию, содержащую МК AgBr (111) со среднеэквивалентными размерами *d*=1,0 мкм, с последующим созреванием смеси в течение 4 ч при 52 °С, pBr=3,0.

Для исследования фотографических характеристик фотослоев применялся сенситометрический метод с использованием сенситометра ФСР-41. Экспонирование проводилось при цветовой температуре $T_{цв.}$=5500 К и выдержке 0,05 с. Для всех исследованных эмульсий проводились сенситометрические испытания с определением светочувствительности по критерию $S_{0,85}$ и уровня вуали D_0. Размеры МК AgBr определялись методом электронной микроскопии [1].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные данные для серии экспериментов по созреванию МК (*d*=1,0 мкм) AgBr (111), AgBr (100) и Т-МК, без добавления тиосульфата натрия в раствор, при 52 °С, pBr=3,0. На рис. 2–4 приведены микрофотографии угольных реплик МК AgBr после различных способов обработки. На рис. 5 приведены результаты по изменению светочувствительности в процессе собственного созревания МК AgBr (111) при введении в реактор мелкозернистых эмульсионных микрокристаллов (МЗЭ МК) с размерами $d_{МЗЭ\ МК}<d_{МК\ AgBr\ (111)}$.

Как следует из полученных данных, рис. 1, для МК AgBr (111) наблюдается увеличение светочувствительности в процессе созревания без добавления тиосульфата натрия. Этот эффект авторами [2] назван собственным (или спонтанным) созреванием. Вероятно, центры чувствительности, образо-

ванные в данных условиях созревания, имеют чисто серебряную природу, поскольку при созревании не добавлялись фотографически активные добавки, в том числе серосодержащие. Для всех остальных микрокристаллов изменения уровня светочувствительности в процессе созревания, по сравнению с начальной чувствительностью, не наблюдалось, за исключением Т-МК, полученных в режиме контролируемой двухструйной кристаллизации. Для этих кристаллов наблюдалось небольшое повышение чувствительности. Можно отметить, что в ряде случаев уровень чувствительности для МК AgBr (111) достигал 120...150 ед., что сравнимо со значениями чувствительности, полученными в условиях обычного химического созревания соответствующих систем.

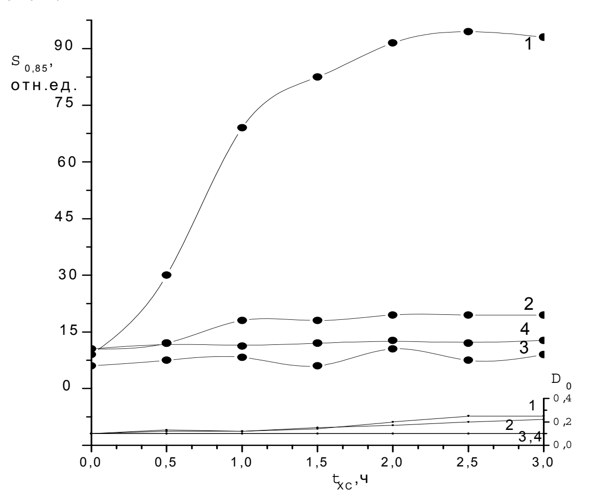


Рис. 1. *Зависимость чувствительности и уровня вуали от времени собственного созревания: 1) МК AgBr (111); 2) Т-МК AgBr (111), синтезированные методом КДК; 3) Т-МК AgBr (111), синтезированные методом физического созревания мелкозернистой эмульсии; 4) МК AgBr (100)*

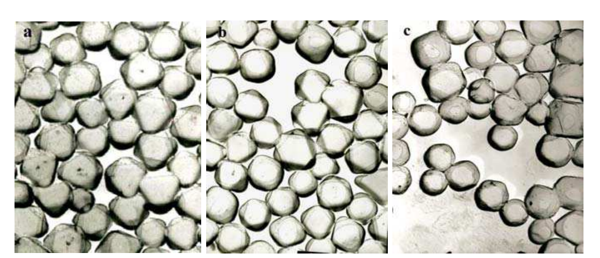


Рис. 2. *Микрофотографии угольных реплик МК AgBr (111), d=0,7 мкм: a) исходные микрокристаллы октаэдрической огранки; b) изменение формы в процессе собственного созревания, $t_{созр.}$=2 ч; c) изменение формы МК в процессе собственного созревания, t=4 ч*

Анализ полученных микрофотографий угольных реплик МК (рис. 2, 4) показывает, что в процессе собственного созревания и хранения происходит изменение формы и огранки микрокристаллов. Это проявляется в сглаживании ребер и вершин октаэдров при временах созревания до 2 ч (рис. 2, *b*) и формировании практически сферической и кубической формы при 4 ч созревания (рис. 2, *c*).

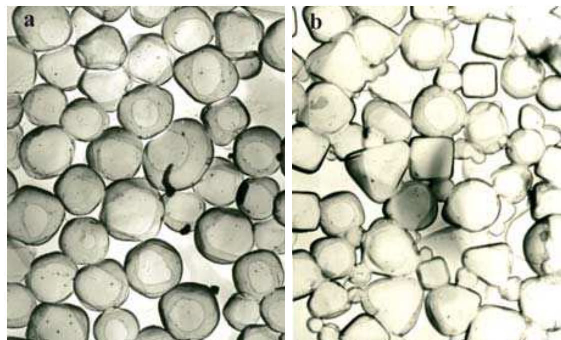


Рис. 3. *Микрофотографии угольных реплик МК AgBr (111), d=0,7 мкм: a) собственное созревание с добавлением мелкозернистой фракции (d=0,1 мкм), t=2 ч; b) собственное созревание с добавлением мелкозернистой фракции, t=4*

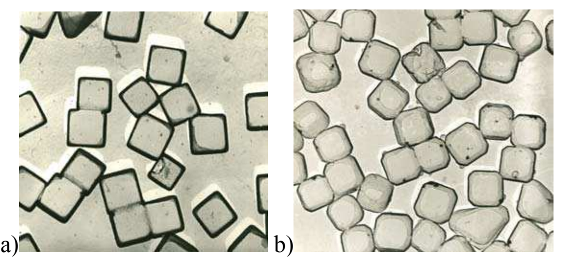


Рис. 4. *Микрофотографии угольных реплик МК AgBr (100), d=0,8 мкм: a) исходные микрокристаллы; b) 3 мес. хранения при pBr=1,6, T=5 °C*

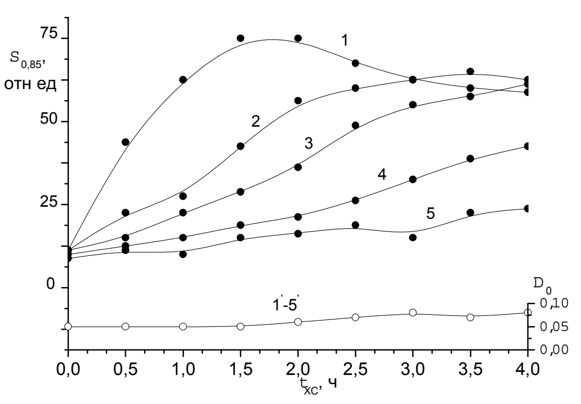


Рис. 5. *Зависимость светочувствительности $S_{0,85}$ (1–5) и уровня вуали D_0 (1'–5') от времени собственного созревания МК AgBr (111), d=1,0 мкм (1, 1') и с добавлением МЗЭ AgBr в разных концентрациях: m_1 – 2, 2'; m_2 – 3, 3'; m_3 – 4, 4'; m_4 – 5, 5'*

Увеличение пересыщения в растворе путем добавления мелкозернистой эмульсии в процессе собственного созревания МК AgBr (111) приводит к увеличению скорости модифицирования формы МК. Микрокристаллы сферической формы появляются уже при временах созревания *t*=2 ч, а при 4 ч созревания появляются МК кубической огранки (рис. 3). Как следует из полученных данных, приведенных на рис. 5 (кривая 1), без добавления МЗЭ наблюдается шестикратный прирост светочувствительности с максимумом, приходящимся на 1,5 ч созревания при уровне вуали D_0<0,1. Добавление в реактор мелкозернистой эмульсии при-

водит к замедлению процесса собственного созревания и снижению уровня светочувствительности (рис. 5, кривые 2–5). Это означает, что скорость осаждения ионов Br^- и Ag^+, образующихся при растворении мелких МК, на поверхности МК AgBr (111), превышает скорость перехода в раствор низкокоординированных ионов грани (111) и переноса их в высококоординированные узлы решетки на поверхности (100). В то же время, созревание микрокристаллов при значениях pBr=1,6...2,5 практически не приводит к модифицированию формы МК AgBr (111) и формированию центров чувствительности. При хранении МК AgBr (111) даже в течение 6 мес. при 5 °С и pBr=3,0 наблюдается изменение огранки микрокристаллов и повышение уровня вуали в процессе спонтанного созревания. Все полученные результаты позволяют утверждать, что для формирования центров чувствительности в режиме собственного созревания МК AgBr (111) необходим определенный уровень пересыщения в растворе реактора. Определим величину пересыщения в реакторе следующим образом:

$$\Pi = \frac{[Ag^+]\cdot[Br^-]}{\Pi P},$$

где $[Ag^+]$, $[Br^-]$ – концентрация ионов серебра и брома в реакторе, ПР – произведение растворимости кристаллов AgBr. Таким образом, избыток ионов серебра и брома в эмульсии с МК AgBr (111) может появиться по следующей причине. Известно, что до определенных размеров микрокристаллы, находящиеся в равновесии с окружением, принимают форму с минимальной свободной энергией поверхности. Эта концепция была сформулирована Гиббсом-Вульфом в виде соотношений:

$$\sum_i S_i\gamma_i = \min, \quad \text{или} \quad \frac{\gamma_1}{r_1} = \frac{\gamma_2}{r_2} = \frac{\gamma_i}{r_i} = \frac{kT}{2V_m}\ln\frac{C}{C_0},$$

здесь S_i, γ_i, r_i – площадь i-ой грани, свободная энергия поверхности i-ой грани и расстояние до i-ой грани от центра кристалла (нормали к i-ой грани), соответственно; V_m – объем МК в мольных единицах, k – постоянная Больцмана, C – концентрация раствора, C_0 – растворимость при температуре кристаллизации.

Применительно к данным, рис. 2, 3, изменение r_{111} и r_{100} означает изменение $\Sigma S_i\gamma_i$ в соответствии с условиями в растворе. При этом пересыщение в растворе, содержащем микрокристаллы, будет естественно зависеть и от распределения микрокристаллов по размерам. В этом случае процесс перекристаллизации, вследствие эффекта Гиббса-Томсона (оствальдовское созревание), будет тем значительнее, чем менее однородно это распределение. Это означает, что процесс собственного созревания существенно зависит от пересыщения, т.е. имеется пороговое значение $\Pi_{пор}$. В этом случае, если значение пересыщения в растворе П существенно больше или меньше $\Pi_{пор}$, то формирование центров чувствительности при созревании происходит менее эффективно. Для кубических микрокристаллов условия в растворе при собственном созревании соответствуют $\Pi \ll \Pi_{пор}$ и формирования центров чувствительности не наблюдается.

На рис. 2, 3 можно выделить несколько форм МК в процессе модифицирования: октаэдрическую, кубооктаэдрическую (тетрадекаэдры с различным соотношением площадей граней (111) и (100)) и кубическую. Все перечисленные формы можно непосредственно получить при варьировании концентрации Br^- в растворе, или выдерживая МК AgBr (111) и МК AgBr (100) при определенной температуре и pBr=3,0 и 1,6, соответственно. Как уже упоминалось, в наших экспериментах наблюдалась также и сферическая форма МК, которая ранее в литературе не отмечалась. Отношение нормалей к граням МК для перечисленных форм меняется в следующих пределах:



На схеме изображена эволюция формы МК AgBr (111) с течением времени при хранении в условиях pBr=3,0. Тетрадекаэдры типа (1) и (2) отличаются соотношением площадей S_{111} и S_{100}. Для типа (1) – $S_{111}>S_{100}$ (рис. 2, *b*); для типа (2) – $S_{100}>S_{111}$ (рис. 3, *b*). Переход от тетрадекаэдра типа (1) к типу (2) и появление сферической формы МК зависит от температуры и концентрации желатины.

Изменение химического потенциала грани (111) μ_{111} можно определить как изменение свободной энергии поверхности $G=S_{111}\gamma_{111}+S_{100}\gamma_{100}$ (S_{hkl} – площадь соответствующей грани, γ_{hkl} – свободная энергия грани hkl) при изменении одного моля вещества в направлении r_{hkl} (r_{hkl} – нормали к граням hkl) [3]:

$$\mu_{hkl} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_0}\right)_{hkl} = V_m\left(\frac{\partial G}{\partial r_{hkl}}\right)\cdot\left(\frac{\partial r_{hkl}}{\partial \upsilon}\right) = $$

$$= V_m\left(\frac{\partial G}{\partial r_{hkl}}\right)\Big/\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial r_{hkl}}\right),$$

где n_0 – число молей вещества, участвующего в перекристаллизации, V_m – молярный объем вещества, υ – объем микрокристалла.

Химические потенциалы для всех промежуточных форм можно рассчитать, вычислив площади S_{hkl}. Наиболее просто это сделать для сферических МК:

$$G = 4\pi r^2\gamma, \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

$$\mu_{сф} = V_m 8\pi r\gamma \Big/ 4\pi r^2 = V_m\frac{2\gamma}{r}.$$

В общем случае, если грани $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ существуют вместе в равновесии с раствором, то в этом случае $\mu(h_1k_1l_1)=\mu(h_2k_2l_2)$. Эти формы МК относятся к равновесным.

Для тетрадекаэдров типа (1) и (2) в работе [3] были вычислены химические потенциалы для МК AgBr

(111) и для МК AgBr (100). В результате показано, что при $\gamma_{111}/\gamma_{100}\leq 0{,}57$, $\mu_{111}>\mu_{100}$; если $\gamma_{111}/\gamma_{100}\leq 1{,}73$, то $\mu_{100}>\mu_{111}$.

В этом случае, $\mu_p^{hkl}=\mu_{hkl}+\mu_0$, и для граней (100) и (111) получим: $\mu_p^{100}=\mu_{100}+\mu_\infty$, $\mu_p^{111}=\mu_{111}+\mu_\infty$, где μ_∞ – химический потенциал для частицы неограниченного размера, μ_p^{hkl} – химический потенциал раствора в равновесии с гранью МК *hkl*. Учитывая соотношения $\mu_p^{hkl}=\mu^0+RT\ln\Pi^{hkl}$ и $\mu_\infty=\mu^0+RT\ln\Pi^\infty$ (μ^0 – стандартный химический потенциал, Π^{hkl}, Π^∞ – произведения растворимостей частицы с огранкой *hkl* и бесконечного кристалла, соответственно, *R* – универсальная газовая постоянная), получим связь между произведением растворимости грани (*hkl*) и химическим потенциалом μ_{hkl}

$$\Pi^{100}=\Pi^\infty\cdot\exp(\mu_{100}/RT),$$

$$\Pi^{111}=\Pi^\infty\cdot\exp(\mu_{111}/RT).$$

Из этих соотношений видно, что при $\mu_{111}>\mu_{100}$ для $\gamma_{111}/\gamma_{100}\leq 0{,}57$ кристаллы будут приобретать октаэдрическую огранку независимо от исходной. При $\mu_{100}>\mu_{111}$ для $\gamma_{111}/\gamma_{100}\leq 1{,}73$ кристаллы будут модифицироваться последовательно до сферической и кубической формы.

Действительно, вследствие разной растворимости, скорость роста граней будет различаться, что и приводит к формированию октаэдрических либо кубических микрокристаллов.

Таким образом, формирование центров чувствительности в МК AgBr (111) при созревании без добавления серосодержащих добавок происходит в процессе перекристаллизации октаэдрических микрокристаллов. Изменение формы микрокристаллов зависит от их размеров и условий хранения. С увеличением размеров МК AgBr (111) условие Гиббса-Вульфа становится менее жестким и их модифицирование происходит только путем реконструкции граней (111) без заметного изменения формы. Последнее утверждение справедливо для размеров $d>1{,}2$ мкм. Можно утверждать, что для больших размеров МК условие Гиббса-Вульфа не выполняется. Тем не менее, механизм модификации поверхности и формы микрокристаллов AgBr (111) во всех случаях один, и в основе лежит различие в химических потенциалах граней и, как следствие, их растворимости. Растворение МК приведет к пересыщению приповерхностного слоя МК в растворе, с толщиной, сравнимой с коэффициентами диффузии ионов Ag^+ и Br^-. Рост пересыщения в растворе при этом делает схожим последующий процесс собственного созревания с восстановительной сенсибилизацией, но без добавления растворов восстановителей в реактор. Как следует из полученных в работе экспериментальных результатов, на поверхности МК при этом формируются стабильные серебряные центры чувствительности.

Предположительно, схема образования центров чувствительности будет включать стадию растворения МК с увеличением отношения r_{111}/r_{100}:

$$AgBr\rightarrow Ag^+_{раств}+Br^-_{раств} \quad (1)$$

Дальнейшая схема образования центра чувствительности может быть записана как совокупность электронных и ионных стадий на поверхности МК:

$$e^-+Ag^+_{раств}+Ag^+S\rightarrow Ag_2^+S\equiv ЦЧ \quad (2)$$

$$e^-+Ag^+_{раств}+Ag_2^+S\rightarrow\ldots \quad (2')$$

$\ldots\rightarrow Ag_n^+S$ и т.д., с формированием центров вуали,

где Ag^+S – ион серебра на дефекте поверхности МК (например, «уступ ступени»). Возможны схемы с образованием Ag_n^0S, для которых необходимо большее число электронов. Электроны (e^-), участвующие в образовании центров чувствительности, могут захватываться из раствора или из кристалла AgBr в результате темновых термических переходов. Примечательно, что уровень вуали в процессе созревания для всех исследованных эмульсий, как правило, не превышает значения $D_0=0{,}1...0{,}2$. Полное или частичное отсутствие реакций 1, 2 при созревании МК AgBr (100) объясняет отличие этих МК от микрокристаллов октаэдрического габитуса. Относительно меньший прирост светочувствительности при созревании плоских микрокристаллов, полученных методом КДК, также можно объяснить меньшей скоростью модифицирования поверхности Т-МК. Отсутствие эффекта повышения чувствительности в процессе созревания плоских микрокристаллов, полученных методом коалесценции, может быть связано с поликристаллической структурой микрокристаллов. Поэтому, даже в случае формирования центров чувствительности при созревании Т-МК, вероятность образования скрытого изображения будет незначительной вследствие избыточной концентрации междоузельных ионов серебра [4]. Таким образом, показано, что механизм формирования центров чувствительности в МК AgBr (111) в режиме собственного созревания связан с различием химических потенциалов граней (111) и (100) МК AgBr. Изложенные данные позволяют сделать следующий вывод:

Обнаружен эффект формирования серебряных центров чувствительности в микрокристаллах AgBr (111) без введения серосодержащих добавок (собственное созревание). Образование серебряных центров чувствительности происходит в процессе модификации габитуса микрокристаллов при пересыщении в системе вследствие разности химических потенциалов граней микрокристаллов $\mu_{111}-\mu_{100}$. Введение мелкозернистой эмульсии в процессе созревания приводит к снижению эффекта спонтанной сенсибилизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – С. 42–46.
2. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Юдин А.Л., Звиденцова Н.С., Сергеева И.А., Колесников Л.В. Влияние условий синтеза и созревания на свойства и фотографические характеристики микрокристаллов AgBr // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 4. – С. 11–17.
3. Sugimoto T. Stable Crystal Habits of General Tetradecahedral Microcrystals and Monodisperse AgBr Particles // J. of Coll. and Interface Science. – 1983. – V. 91. – № 1. – P. 51–58.
4. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Шапошникова Е.В., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Особенности созревания эмульсий с микрокристаллами октаэдрического габитуса // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2000. – Т. 45. – № 3. – С. 17–22.

УДК 544.52